

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-162427

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

G02B 5/20  
G03C 8/06

(21)Application number : 10-339393

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 30.11.1998

(72)Inventor : TAKAOKA KAZUCHIYO  
NAKAGAWA KUNIHIRO  
HYODO KENJI

## (54) BLACK MATRIX FOR COLOR FILTER AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a black matrix convenient for direct color display, excellent in light shield ability and image reproducibility, and its manufacturing method.

**SOLUTION:** In this black matrix for a color filter used for a display, there is a physical development center on a color filter board, and the black matrix is a silver film provided by dissolving a silver halide and in the physical development center receiving an image during development. This black matrix manufacturing method forms a photosensitive layer containing a silver halide emulsion on the color filter board having the physical development center, and develops the silver halide in a light irradiated part in the photosensitive layer, while dissolves the silver halide in a light not irradiated part, forms the silver film in the physical development center receiving the image during the development, and removes the photosensitive layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-162427

(P2000-162427A)

(43) 公開日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 4 8
G 0 3 C 8/06	5 0 3	G 0 3 C 8/06	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-339393

(22) 出願日 平成10年11月30日(1998. 11. 30)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 中川 邦弘

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA11 BA47 BB14 BB42

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター用ブラックマトリクス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、簡便に、直接カラーディスプレイ用ブラックマトリクスとその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 ディスプレイに用いられるカラーフィルター用ブラックマトリクスにおいて、カラーフィルター基板上に物理現像核を有し、該ブラックマトリクスがハロゲン化銀が溶解され、現像時に該物理現像核によって受像して得られる銀膜であることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクス。物理現像核を有するカラーフィルター基板に、ハロゲン化銀乳剤を含有する感光層を形成し、光照射部のハロゲン化銀を感光層中で現像すると同時に、光未照射部分のハロゲン化銀を溶解し、現像時に該物理現像核部分にて受像して銀膜を形成し、感光層を除去することを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクスの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディスプレイに用いられるカラーフィルター用ブラックマトリクスにおいて、カラーフィルター基板上に物理現像核を有し、該ブラックマトリクスがハロゲン化銀が溶解され、現像時に該物理現像核によって受像して得られる銀膜であることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクス。

【請求項2】 物理現像核を有するカラーフィルター基板に、ハロゲン化銀乳剤を含有する感光層を形成し、光照射部のハロゲン化銀を感光層中で現像すると同時に、光未照射部分のハロゲン化銀を溶解し、現像時に該物理現像核部分にて受像して銀膜を形成し、感光層を除去することを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクスの製造方法。

【請求項3】 ディスプレイに用いられるカラーフィルター用ブラックマトリクスにおいて、該ブラックマトリクスがハロゲン化銀が溶解され、現像時に物理現像核によって受像して得られる銀膜であって、該物理現像核が金属酸化物によってカラーフィルター基板上に保持されていることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、カラーフィルター用ブラックマトリクスとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来のカラーフィルター用ブラックマトリクスは、蒸着クロム薄膜をフォトリソエッチングして作製する方法、親水性樹脂を染色して作製する方法、黒色顔料を分散した感光液を用いた方法、黒色電着塗料を電着して作製する方法、印刷による方法などがある。

【0003】 しかし、蒸着クロム薄膜を用いる方法では、寸法精度は高いが、金属薄膜を形成するために真空成膜工程が必要であったり、感光性樹脂の塗布、露光、感光層エッチング、クロム層エッチング、感光層の除去などの各工程が必要で、コスト的には不利であったり、クロム層の反射を抑える必要があるなど、簡便な製造方法とは言い難かった。

【0004】 また、親水性樹脂を染色する方法ではコストは低下するが、染料を利用するために、退色の問題があり、信頼性の高い方法とは言い難かった。黒色顔料を感光性樹脂中に分散して用いる方法は、この退色性を克服しようとした方法であるが、黒色顔料が光照射効果を低減させたりするために、やはり信頼性のある方法とは言い難かった。更に、電着による作製方法では電着層が粗密を起しやすく、十分な遮光性を得ること難しいという欠点があった。印刷法は最も簡便に、低コストである作製方法と言われているが、寸法精度が低く、画像再現性に問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、良好な遮光性と画像再現性を有する、カラーフィルター用ブラックマトリクスとその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは検討した結果、ディスプレイに用いられるカラーフィルター用ブラックマトリクスにおいて、カラーフィルター基板上に物理現像核を有し、該ブラックマトリクスがハロゲン化銀が溶解され、現像時に該物理現像核によって受像して得られる銀膜であることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクスによって上記問題を解決した。また、物理現像核を有するカラーフィルター基板に、ハロゲン化銀乳剤を含有する感光層を形成し、光照射部のハロゲン化銀を感光層中で現像すると同時に、光未照射部分のハロゲン化銀を溶解し、現像時に該物理現像核部分にて受像して銀膜を形成し、感光層を除去することを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクスの製造方法によって上記問題を解決した。更に、ディスプレイに用いられるカラーフィルター用ブラックマトリクスにおいて、該ブラックマトリクスがハロゲン化銀が溶解され、現像時に物理現像核によって受像して得られる銀膜であって、該物理現像核が金属酸化物によってカラーフィルター基板上に保持されていることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリクスによって上記問題を解決した。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明はまず銀錯塩拡散転写法（以後DTR法と称する）の原理によってカラーフィルター用基板上に銀膜を形成させる。DTR法とは米国特許第2352014号明細書或いは「Photographic Silver Halide Diffusion Processes」、Andre Rott、Edith Weyde著、The Focal Press（1972年）に記載されているように、未露光のハロゲン化銀が溶解し、可溶性銀錯化合物に変換され、これがハロゲン化銀乳剤層中で拡散し、物理現像核の存在場所にて現像され銀膜を形成する。一方、露光部のハロゲン化銀は、光照射によって潜像核が形成しており、その潜像核によってハロゲン化銀は該乳剤層中で現像される。

【0008】 次に、ハロゲン化銀乳剤層を例えば熱水などで除去すると、未露光部で物理現像核上に形成した銀膜だけがカラーフィルター用基板上に残り画像を形成する。この銀膜は銀粒子から構成されておりODで3を超える高い遮光性を有しており、カラーフィルター用ブラックマトリクスとして利用できる。このように作製される銀膜は、適切な露光域で露光し、適切に現像すると10～20μm程度の細線の再現性も可能になり、従来の印刷法に比べ格段にその精度は向上する。

【0009】 一般に上記方法によって、未露光部に銀膜

による表示電極層を形成できるが、予めハロゲン化銀中に潜像核を形成しておき、ハロゲン化銀周辺に電子受容性物質を併用すると、露光部においてのみ潜像核を酸化消滅させるなどして、カラーフィルター用基板上に銀膜によるブラックマトリクスを形成しうる、露光に対して反転型となるブラックマトリクスの形成方法も可能である。

【0010】カラーフィルター用基板としては、ソーダ石灰、ホワイテクラウンなどのソーダライムガラス、ホウケイ酸、無アルカリ、アルミノケイ酸等の低膨張ガラス、合成石英ガラス、ポリエステルフィルムなどが使用できるが、耐熱性や耐紫外線性を考慮すると無機ガラスを用いた透明基材が適切である。

【0011】物理現像核とは、重金属の硫化物、例えばアンチモン、ビスマス、カドミウム、コバルト、鉛、ニッケル、パラジウム、白金、金、銀、亜鉛などの硫化物がある。更には、セレン化、ポリセレン化、ポリサルファイド、メルカプタン及びハロゲン化錫(II)等の塩、重金属、好ましくは銀、金、白金、パラジウム、水銀などである。本発明で使用する更に好ましい物理現像核としては、ヨーロッパ公開特許第546598号公報に記載されているような6nm未満の平均直径を有する硫化パラジウム核である。

【0012】本発明に用いられるハロゲン化銀とは、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀等を使用することができる。これらはゼラチン中で銀イオンとハロゲンイオンを反応させて合成されるが、平板状やコアシェル型など多様な結晶構造のハロゲン銀が利用できる。一般にハロゲン化銀の粒子径は、径が大きくなるほど高感度に、小さくなるほど低感度になるといわれているが、0.05から1.00 $\mu\text{m}$ の範囲で使用される。

【0013】また銀イオン、ハロゲンイオンの反応時にイリジウムやロジウム含有化合物などを添加して、ハロゲン化銀粒子の表面状態のコントロールを行うこともできる。これら添加化合物は、銀1モルについて $10^{-8}$ から $10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ から $10^{-6}$ モル程度である。更に、化学増感剤、分光増感色素、帯電防止剤等も添加することができる。

【0014】ハロゲン化銀はゼラチン中で反応合成されるが、ゼラチン中のイオン性不純物はハロゲン化銀の写真特性に影響を与え易いので十分に除去する必要がある。また合成時にハロゲン化銀のゼラチン水溶液での分散安定性を付与するために、乳剤安定剤を混合することもできる。好ましい安定剤としては、アザインデン類、複素環式メルカプト化合物などがある。本発明では、これらハロゲン化銀、ゼラチン、添加化合物、分散安定剤等を含む材料をハロゲン化銀乳剤と呼び、背面基板上に形成された層を感光層と呼ぶ。感光層はハロゲン化銀をその重量の10から90%程度含む状態で、0.5から20 $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは2から15 $\mu\text{m}$ 程度保持され

る。

【0015】ハロゲン化銀を溶解させるには、アルコールアミン、チオエーテル、トリアゾリウムチオレートに代表されるメソイオン化合物、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、アミン、2-メルカプト安息香酸、環式イミド化合物、アルキルスルホンなどが利用できる。また、4,6-ジヒドロキシピリミジンと他のハロゲン化銀溶剤等の2種以上組み合わせても使用できる。これらは現像溶液に加えて使用される。

10 【0016】現像剤としては、例えばハイドロキノン、メチルハイドロキノン、クロルハイドロキノン等のp-ジヒドロキシベンゼン系、例えばナトリウム、カリウム又はアンモニウムチオサルフェート、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムチオシナネートなどがある。これらは現像液に加えて使用される。

20 【0017】本発明における物理現像核を保持するための金属酸化物とは、例えばコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物或いはこれらの水酸化物を示す。保持とは物理現像核が金属酸化物層表面にあるか、金属酸化物層中のいずれかにあることを示す。コロイダルシリカとは非晶質無水ケイ酸のコロイド状物で、無変性の他にシリカ表面をアンモニア、カルシウム、及びアルミナ等のイオンや化合物で表面を修飾し、粒子のイオン性やpH変動に対する挙動を変えた変性コロイダルシリカも包含される。コロイダルアルミナとは無定型或いは擬ペー

30 【0018】更にサポナイト、ヘクトライト、及びモンモリロナイト等のスメクタイト群、バーミキュライト群、カオリナイト及びハロサイト等のカオリナイト-蛇紋石群、セピオライト等の天然粘土鉱物、例えばフッ素金雲母、フッ素四ケイ素雲母、テニオライト等のフッ素雲母や合成スメクタイト等の合成無機高分子なども使用できる。

【0019】これらの金属酸化物或いは水酸化物は、水を含む溶媒中で微細に分散され、物理現像核と混合させた後、背面基板上に塗布され保持される。微細に分散された金属酸化物或いは水酸化物の粒径としては1nmから100 $\mu\text{m}$ 程度で用いられる。更に、有機金属化合物により、金属酸化物層を作製することもできる。金属酸化物は背面基板上に塗布された後、乾燥され、金属酸化物粒子の粒子間の結合力を高める為に、150℃以上に加熱してもかまわない。また、600℃以上にまで加熱すると有機物が燃焼除去できるほか、金属酸化物の粒子成長が引き起こされ、膜強度は向上する。

40 【0020】有機金属化合物としては、テトラエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトイ

シシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アルミニウムイソプロポキシド、酢酸アルミニウム、インジウムアセチルアセテート、亜鉛アセチルアセテート、ステアリン酸亜鉛、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトライソプロピル、オルトチタン酸テトラブチル、シュウ酸バリウム等の有機金属化合物を用いることができる。

【0021】また場合によっては、これら有機金属化合物と、例えばジメチルジクロルシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジメチルフェニルクロルシラン、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の金属塩化物を組み合わせることもできる。これらの有機金属化合物は、焼結によって金属酸化物層となり、カラーフィルター用基板と物理現像核の保持性、接着性を向上させ、最終的には生成する銀膜の接着性を向上させる。

【0022】カラーフィルター用基板上に保持される物理現像核の量は、 $0.4\text{ mg/m}^2$ 以上 $25\text{ mg/m}^2$ 以下の範囲であり、好ましくは $1\text{ mg/m}^2$ から $20\text{ mg/m}^2$ の範囲である。また、金属酸化物は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度で使用される。物理現像核は金属酸化物層中に混合されていてもよく、この場合、金属酸化物の量は物理現像核の量に対し $0.01$ から $100000$ 程度の重量比で、好ましくは $1$ から $10000$ 程度の重量比で用いられる。

#### 【0023】

【実施例】以下、実施例により更に本発明を詳細に説明するが、本発明の趣旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

物理現像核液の調整

蒸留水2000重量部を30℃の状態で塩化パラジウム1.77重量部、チオ硫酸ナトリウム3.16重量部、硫化ナトリウム0.39重量部を加えて物理現像核としての硫化パラジウムを得た。この時の硫化パラジウムの核径は平均 $1.5\text{ nm}$ であった。

#### 【0025】物理現像核層の作製

先に作製した物理現像核液を、スピナーによってガラス

基板上に塗布し、80℃で30分加熱し乾燥した。

#### 【0026】感光層の作製

塩化ロジウム、塩化イリジウムを極微量含有し、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の、塩化銀70重量部と写真用ゼラチン（新田ゼラチン製）30重量部、蒸留水300重量よりなる塩化銀乳剤を作製し、この乳剤を40℃に加熱して、スピナーによって物理現像核層上に塗布し、急冷して25℃において冷風によって12時間乾燥し、乾燥後 $4\text{ }\mu\text{m}$ となる感光層を作製した。乳剤の作製、塗布、乾燥工程は全て暗室で行った。

#### 【0027】現像液の作製

カルボキシメチルセルロース	4.0重量部
水酸化ナトリウム	22.5重量部
無水亜硫酸ナトリウム	120.0重量部
ハイドロキノ	20.0重量部
臭化カリウム	0.8重量部
無水チオ硫酸ナトリウム	8.0重量部
蒸留水	1000.0重量部

の液を作製し、現像液とした。

#### 20 【0028】露光及び現像

10Wの蛍光灯4本を並べ、一部遮光して感光層上50cmの距離から30秒間光を照射した。その後25℃の現像液に30秒浸漬してDTR法による現像を行った。次に35℃の温水にて感光層を除去し、基板上に銀による、ブラックマトリクスを得た。この銀膜の厚みは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ であって、ODは3.1であった。また、 $30\text{ }\mu\text{m}$ の細線が再現した。

#### 【0029】実施例2

物理現像層の作製

30 酸化チタン分散液を作製し、スピナーで塗布し、600℃で60分加熱し、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ の金属酸化物層を作製した。次に、実施例1で作製した物理現像液をガラス基板上にスピナーで塗布し、その後120℃で加熱して物理現像核層を作製した。この層上に実施例1と同様に $5\text{ }\mu\text{m}$ の感光層を作製し、露光現像して、最後に感光層を除去して、ブラックマトリクスである銀膜を得た。この銀膜の厚みは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であって、ODは3.5であった。また、 $25\text{ }\mu\text{m}$ の細線が再現した。

#### 【0030】

40 【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、簡便に、直接露光によりカラーディスプレイ用ブラックマトリクスを得ることができた。